

Kamila Kluczevska, Włodzimierz Śmiga, Piotr Czaja, Krzysztof Konieczny, Czesław Kuś

Badanie właściwości termoelektrycznych roztworu stałego

$Na_{1-x}Li_xNbO_3$ (dla $x = 0 - 0,06$)

Na początku materiały wykorzystywane były w takiej formie, w jakiej spotykano je w naturze. Następnie pojawiła się inżynieria materiałowa stopów, ceramik i kompozytów z pożądanymi, ściśle ustalonymi właściwościami. Postęp dokonany w trzech dziedzinach nauki tj. fizyce, chemii i inżynierii materiałowej pozwolił na projektowanie, a przede wszystkim otrzymywanie tzw. materiałów inteligentnych (ang. *smart materials*). Są to takie materiały, które potrafią uwidocznić odpowiednie właściwości pod wpływem określonych zmian czynników zewnętrznych (Wadhwani 2000).

Wśród tych materiałów ważną grupą wykazującą duże zainteresowanie teoretyków oraz szerokie zastosowanie w praktyce są materiały ferroelektryczne. Jest to spowodowane tym, że występuje w tych materiałach polaryzacja spontaniczna, której kierunek można zmieniać, wykorzystując w tym celu zewnętrzne pole elektryczne bądź mechaniczne. Szczególnym zainteresowaniem wśród tej grupy materiałów ferroelektrycznych cieszą się materiały o strukturze perowskitu. Prostota budowy tej struktury, łatwość jej otrzymania w postaci związków polikrystalicznych, wysoka stabilność termiczna i mechaniczna pozwalają na szerokie zastosowanie zarówno w nauce, jak i technice (Smoleński 1971; Neelakanta 1995).

Do tego typu związków zalicza się polikrystaliczne stałe roztwory niobianu litu i niobianu sodu $Na_{1-x}Li_xNbO_3$ (NLN). Prowadzone badania strukturalne wykazały, że w temperaturze pokojowej roztwory te dla $0 < x < 0,14$ są jednofazowe o symetrii rombowej, natomiast dla $x > 0,93$ występuje stabilna faza romboedryczna. Pomiedzy tymi dwoma składami $0,14 < x < 0,93$ istnieją dwie fazy: rombowa i romboedryczna (Henson 1977: 15-17; Juang 1999: 723-728; Raevskii 2002: 879-884; Nalbandyan 2004: 1201). Roztwory stałe NLN były badane z wykorzystaniem różnego rodzaju technik badawczych (Birnie 1990: 1933-1939; Drulis 2000: 19-22; Konieczny 1999: 124-127; Pardo 1997: 1335-1359; Raevskii 2000: 744-746; Raevskii 2002: 879-884; Śmiga 2003: 145-150; Śmiga 1998: 53-57).

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań efektu Seebecka roztworu stałego $Na_{1-x}Li_xNbO_3$ dla $x = 0 - 0,06$.

Teoretyczne podstawy zjawisk termoelektrycznych

Znajomość zjawisk termoelektrycznych umożliwia opis relacji zachodzących między efektami elektrycznymi i cieplnymi, które występują w badanych materiałach. Zjawiska te możemy podzielić na dwie zasadnicze kategorie tzn. nieodwracalne, do których zaliczamy zjawisko związane z efektem Joule'a, oraz odwracalne, do których możemy zaliczyć m.in. zjawisko Seebecka, Peltiera oraz Thomsona.

Efekt Joule'a

W przypadku tego efektu mamy możliwość wyznaczenia ilości ciepła, które wydzieli się podczas przepływu prądu przez przewodnik (próbkę). Możemy to opisać, stosując następujące równanie:

$$Q = R \cdot I^2 \cdot t \quad (1)$$

gdzie:

Q – ilość wydzielonego ciepła,

R – opór elektryczny przewodnika,

I – natężenie prądu elektrycznego,

t – czas przepływu prądu (Królicka 2012: 19–33).

Równanie (1) przedstawia zasadę zachowania energii dla przepływu prądu elektrycznego i wskazuje, że energia prądu elektrycznego ulega zmianie w energię wewnętrzną układu. Przemiana energii w tym przypadku zachodzi w jednym kierunku, tzn. energia elektryczna przechodzi w energię cieplną. Jak wspomniano wcześniej, w tym przypadku mamy do czynienia ze zjawiskiem nieodwracalnym (Rowe 1995: 7–17; Królicka 2012: 19–33).

Efekt Seebecka

Wystąpienie w półprzewodniku różnicy temperatur ΔT między dwiema przeciwległymi powierzchniami próbki, wywołuje m.in. powstanie pola elektrycznego. Różnica ta powoduje przemieszczanie się swobodnych nośników ładunku w próbce, z końca o wyższej temperaturze do końca o niższej temperaturze. Prowadzi to do powstania **siły termoelektrycznej** E (różnicy potencjałów) w obwodzie otwartym (Kiriejew 1971; Śmiga 2004).

Siła termoelektryczna E zależy od różnicy temperatur – wzór (2), gdzie współczynnik proporcjonalności α , nosi nazwę **współczynnika Seebecka** (współczynnik termoelektryczny) (Zjawiska termoelektryczne 2016).

$$E = \alpha \Delta T \quad (2)$$

Współczynnik Seebecka α definiowany jest następująco (Kiriejew 1971; Wróbel 1976: 330–331):

$$\alpha = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{E}{\Delta T} \quad (3)$$

Wartość współczynnika α wynosi od kilku $\mu\text{V}/\text{K}$ dla metali do kilkuset $\mu\text{V}/\text{K}$ dla półprzewodników (Królicka 2012: 19–33). Charakteryzuje on materiał pod względem termoelektrycznym.

Efekt Seebecka pozwala m.in. na określenie typu przewodnictwa elektrycznego w półprzewodniku. Wyznaczenie wartości współczynnika Seebecka (razem z wynikami m.in. pomiarów przewodnictwa elektrycznego) pozwala określić, jaki jest znak nośników większościowych i koncentracja tych nośników. Typ przewodnictwa określa się na podstawie znaku siły termoelektrycznej zimniejszego złącza układu metal – ferroelektryk – metal. Ujemny znak siły termoelektrycznej wskazuje, że nośnikami większościowymi są elektrony (przewodnictwo typu „n”); dodatni znak siły termoelektrycznej wskazuje, iż nośnikami większościowymi są dziury (przewodnictwo typu „p”) (Wróbel 1976: 330–331; Śmiga 2004).

W celu obliczenia koncentracji ładunków n i ruchliwości nośników ładunku μ (w badanym zakresie temperatur), można zastosować równania (4) i (5):

$$n = \frac{N_0}{\exp \frac{\alpha e}{k}} \quad (4)$$

gdzie:

α – współczynnik Seebecka, e – ładunek nośnika ładunku, k – stała Boltzmannna, N_0 – liczba węzłów sieci w jednostce objętości (dla materiałów perowskitowych równa $1,56 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-2}$ (Austin 1969: 41–102; Wróbel 1976: 330–331; Śmiga 2004);

$$\mu = \frac{\sigma}{en} \quad (5)$$

gdzie:

σ – elektryczna przewodność właściwa.

Zjawisko Seebecka wykorzystuje się m.in. w termoparach.

Efekt Peltiera

Z termoelektrycznego punktu widzenia, efekt Peltiera jest odwrotnym zjawiskiem do efektu Seebecka i nie zależy od rozmiarów i kształtu złącza. Efekt ten polega na tym, że jeżeli w obwodzie, składającym się z dwóch metali lub też półprzewodników, płynie prąd elektryczny, to na jednym ze złączy nastąpi wydzielanie ciepła, a na drugim nastąpi pochłonięcie ciepła (Rowe 1995: 7–17; Królicka 2012: 19–33).

Efekt Thomsona

W efekcie tym ciepło jest wydzielane lub pochłaniane w trakcie przepływu prądu przez jednorodny przewodnik, wzdłuż którego występuje gradient temperatury ΔT :

$$Q = \tau \cdot I \cdot \Delta T \quad (6)$$

gdzie:

τ – współczynnik Thomsona (Królicka 2012: 19–33).

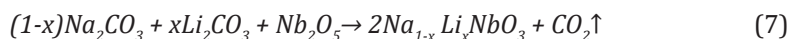
W zależności od kierunku przepływu prądu występuje pochłanianie lub wydzielanie ciepła. Gdy prąd przepływa w kierunku przeciwnym do gradientu to występuje pochłanianie, natomiast przeciwnie – wydzielanie ciepła (Rowe 1995: 7–17; Królicka 2012: 19–33).

Technologia otrzymywania próbek

Polikrystaliczne próbki $Na_{1-x}Li_xNbO_3$ ($0 \leq x \leq 0,06$) zostały otrzymane konwencjonalną metodą spiekania w Instytucie Fizyki Uniwersytetu w Rydze (Łotwa), wg technologii przedstawionej w pracy (Kuś 1988: 281). Do syntezy użyto następujących proszków:

- tlenek niobu (V) Nb_2O_5 (cz.d.a.),
- węglanu sodu Na_2CO_3 (cz.d.a.),
- węglanu litu Li_2CO_3 (cz.d.a.).

Proszki przed odważeniem zostały poddane obróbce termicznej w temperaturze 393 K w czasie 2 h. Zabieg ten miał na celu usunięcie z nich wody. Synteza materiału zachodziła w wyniku reakcji zachodzącej w fazie stałej:



Próbki były przygotowywane w dwuetapowym procesie spiekania w następujących warunkach: 1173 K przez okres 4 godzin i 1433 K przez okres 3 godzin (Śmiga 2004). Gęstość otrzymanych próbek zbadano wykorzystując metodę Archimedes. Otrzymana ceramika była dobrze spieczona, z małą ilością porów.

Warunki pomiarowe i wyniki

Do wyznaczenia wartości liczbowych współczynnika Seebecka α i typu przewodnictwa badanych próbek roztworu stałego $Na_{1-x}Li_xNbO_3$, zbudowane zostało stanowisko pomiarowe, zaprezentowane na rysunku 1.

Wyznaczenie współczynnika Seebecka możliwe jest, gdy różnica ΔT zmienia się w czasie pomiaru, podczas gdy temperatura średnia próbki T_{sr} próbki pozostaje stała:

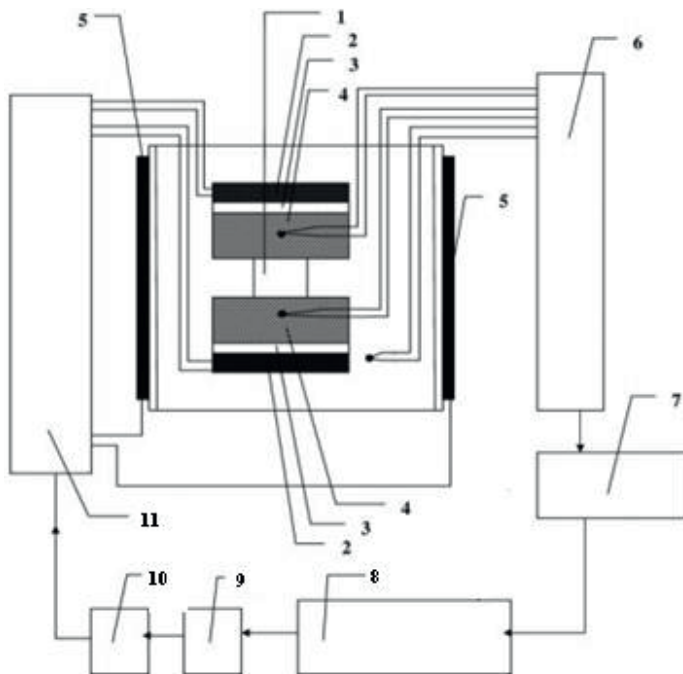
$$T_{sr} = \frac{T_1 - T_2}{2} = const \quad (8)$$

$$\Delta T = T_1 - T_2 = var \quad (9)$$

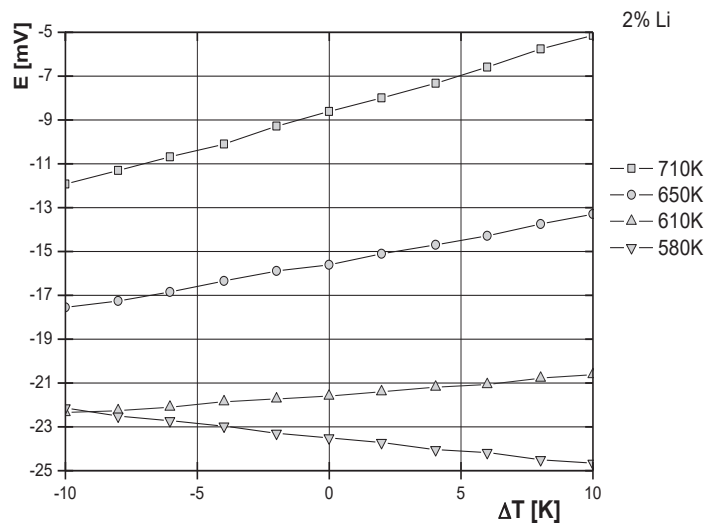
gdzie:

T_1 – temperatura „gorącego” złącza, T_2 – temperatura „zimnego” złącza (Wróbel 1976: 330–331; Śmiga 2004; Królicka 2012: 19–33).

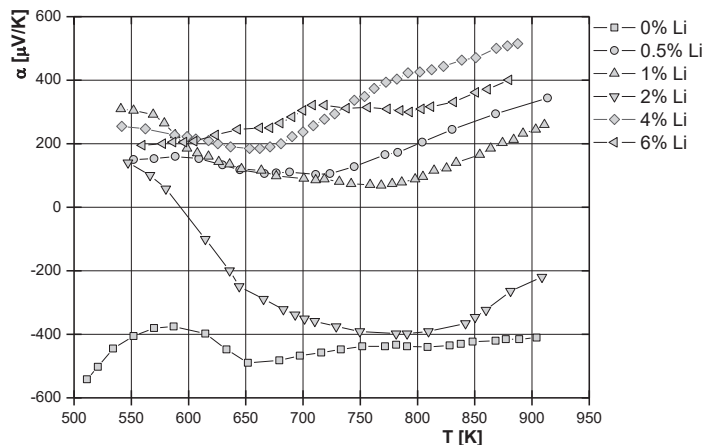
Aby wyznaczyć wartości liczbowe współczynnika Seebecka układu metal – ferroelektryk – metal, zmierzono siłę termoelektryczną E próbki w zależności od wartości różnicy temperatur ΔT dla różnych średnich temperatur układu. Różnica ΔT w badanej próbce była zmieniana w granicach $-10 \text{ K} < 0 < +10 \text{ K}$, przy utrzymaniu stałej średniej temperatury. Badania wykonano w zakresie temperatur 500 K – 913 K. Wyniki pomiarów zależności siły termoelektrycznej od różnicy temperatur dla różnych średnich temperatur zaprezentowane zostały na rysunku 2 (Śmiga 2004).



Rys. 1. Stanowisko pomiarowe do wyznaczania zmian temperaturowych współczynnika Seebecka (1 – próbka z elektrodami, 2 – mikrogrzałka, 3 – izolacja elektryczna, 4 – mały blok platynowy z termoparami, 5 – grzałka główna, 6 – przetwornik sygnałów termopar, 7 – konwerter analogowo-cyfrowy, 8 – komputer z oprogramowaniem, 9 – regulator temperatury, 10 – konwerter cyfrowo-analogowy, 11 – wzmacniacz mocy) (Śmiga 1990: 269; Karpierz 2017: 65–71).



Rys. 2. Zależność siły termoelektrycznej E dla próbki $Na_{0.98}Li_{0.02}NbO_3$ od różnicy temperatur ΔT (Śmiga 2004)

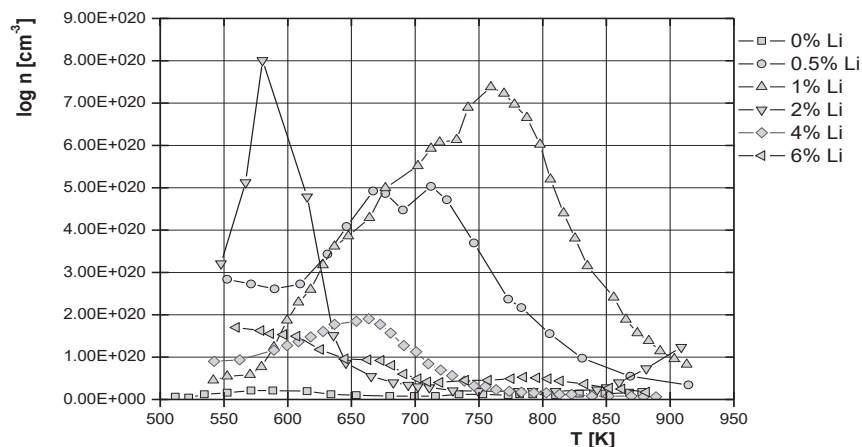


Rys. 3. Zależność temperaturowa współczynnika Seebecka α dla próbek $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ($x = 0 - 0,06$) (Śmiga 2004)

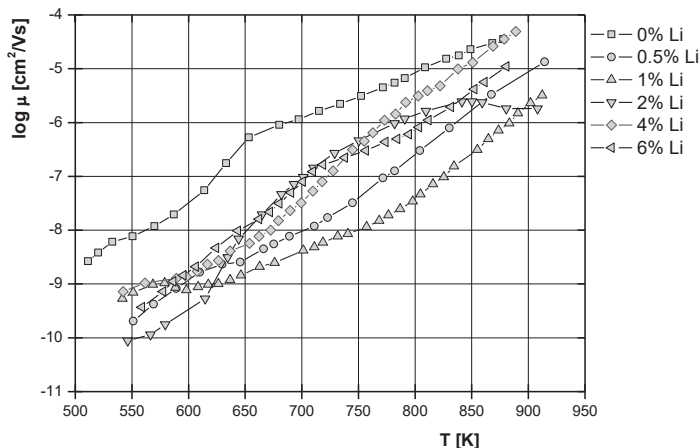
Temperaturowe zależności współczynnika Seebecka α dla próbek $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (dla $x = 0 - 0,06$) zaprezentowano na rysunku 3 (Śmiga 2004).

Z rysunku 3 wynika, że skład chemiczny próbek $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ wpływa na charakter zmian temperaturowych współczynnika Seebecka. Ponadto, w zakresie temperatur 500 K – 913 K, współczynnik Seebecka dla NaNbO_3 ma wartości ujemne. Z kolei, w przypadku próbki $\text{Na}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{NbO}_3$ można zaobserwować zmianę znaku współczynnika Seebecka z dodatniego na ujemny (tj. zmienia się typ większościowych nośników ładunku). Zachodzi to w pobliżu temperatury ($T_c \approx 650$ K), w której dla tej próbki występuje maksimum przenikalności elektrycznej (Śmiga 2004).

Dla badanych próbek obliczono ze wzoru (4) koncentrację nośników ładunku n w badanym zakresie temperatur, co prezentuje rysunek 4. Natomiast obliczoną ruchliwość nośników ładunku μ (ze wzory (5)), w zakresie temperatur 500 K – 913 K, pokazuje rysunek 5 (Śmiga 2004).



Rys. 4. Temperaturowe zmiany koncentracji nośników n dla próbek $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ($x = 0 - 0,06$) (Śmiga 2004)



Rys. 5. Temperaturowa zależność ruchliwości nośników ładunku μ dla próbek $Na_{1-x}Li_xNbO_3$ ($x = 0 - 0,06$) (Śmiga 2004)

Podsumowanie

Przedstawione zostały wyniki badań termoelektrycznych roztworu stałego $Na_{1-x}Li_xNbO_3$ dla zawartości litu z zakresu od 0 do 0,06, z wykorzystaniem zjawiska Seebecka.

Pokazano, że dla badanych ceramiki zakresy temperatur, w których współczynnik Seebecka α osiąga minimum, jest różny, co wynika z różnej zawartości litu w próbkach. Warto zauważyć, że znak współczynnika Seebecka dla czystego $NaNbO_3$ w badanym zakresie temperatur jest ujemny (co oznacza, że większościami nośnikami ładunku są elektrony). Dodatkowo przy 2% wag. zawartości litu w badanym związku, możemy zaobserwować zmianę znaku tego współczynnika (z dodatniego na ujemny). Zmiana ta zachodzi w okolicach temperatury 650 K, będącej temperaturą przemiany fazowej.

Zaprezentowane wyniki prowadzą do wniosku, że domieszkowanie litem niobianu sodu powoduje występowanie w tym materiale przewodnictwa typu „p” (za wyjątkiem $x=0,02$), podczas gdy czysty niobian sodu wykazuje przewodnictwo typu „n”.

Bibliografia

- Austin I.G., Mott N.F., 1969. *Polarons in crystalline and non-crystalline materials*. Adv. Physics, 18.
- Birnie, D.P., 1990. *The spontaneous polarization as evidence for lithium disordering in $LiNbO_3$* . J. Mater. Res., 5.
- Drulis M., Konieczny K., 2000. *Low-temperature heat capacity of $NaNbO_3$ compound*. Mat. Sci. Eng., B72.
- Henson R.M., Zeyfang R.R., Kiehl K.V., 1977. *Dielectric and Electromechanical Properties of $(Li, Na)NbO_3$ Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 60(1-2).

- Juang Y.D., Dai S.B., Wang Y.C., Chou W.Y., Hwang J.S., Hu M.L., Tse W.S., 1999. *Phase transition of $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ studied by Raman scattering method*. Solid State Commun., 111.
- Karpierz M., Suchanicz J., Konieczny K., Śmiga W., Czaja P., Sokołowski M., 2017. *Effects of $PbTiO_3$ doping on electric properties of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics*. Phase Transitions, 90.
- Kiriejew P.S., 1971. *Fizyka półprzewodników*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Konieczny K., 1999. *Pyroelectric and dielectric study of $NaNbO_3$ single crystals*. Mat. Sci. Eng., B60.
- Królicka A., Hruban A., Mirkowska A., 2012. *Nowoczesne materiały termoelektryczne – przegląd literaturowy*. Materiały elektroniczne, 40(4).
- Kuś C., Dambakalne M.J., Brante I.V., Bormanis K., Plaude A., 1988. *Production and properties of ferroelectric materials based on $NaNbO_3$ and solid solutions $Na_{1-x}Li_xNbO_3$* . Ferroelectrics, 81.
- Nalbandyan V.B., 2004. *On the origin of irreproducible behaviour of $Na_{1-x}Li_xNbO_3$ solid solutions*. J. Phys. Chem. Solids., 65.
- Neelakanta P.S., 1995. *Handbook of Electromagnetic materials: Monolithic and Composite Versions and Their Applications*. CRC Press LLC, Boca Raton.
- Pardo L., Duran-Martin P., Mercurio I.P., Nibou L., Jimenez B., 1997. *Temperature behaviour of structural, dielectric and piezoelectric properties of sol-gel processed ceramics of the system $LiNbO_3$ - $NaNbO_3$* . J. Phys. Chem. Solids., 58.
- Raevskii I.P., Reznichenko L.A., Smotrakov V.G., Ermkin V.V., Malitskaya M.A., Kuznetsova E.M., Shilkina L.A., 2000. *A new phase transition in sodium niobate*. Tech. Phys. Lett., 26.
- Raevskii I.P., Reznichenko L.A., Smotrakov V.G., Ermkin V.V., Malitskaya M.A., Shilkina L.A., Gagarina E.S., 2002. *Growth and study of single crystals of the $(Na,Li)NbO_3$ solid solutions*. Crys. Rep., 47.
- Rowe D.M. (red.), 1995. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. CRC Press LLC, Boca Raton.
- Śmiga W., Garbarz-Glos B., Kuś C., Suchanicz J., Burzyńska M., 2003. *Electrical properties of $Na_{0.98}Li_{0.02}NbO_3$ under axial pressure in phase transition region*. Ferroelectrics, 292.
- Śmiga W., Konieczny K., Kuś C., Burzyński M., 1998. *Dielectric properties of $Li_{0.003}Na_{0.997}NbO_3$ ceramics*. Ferroelectrics, 216.
- Śmiga W., Kuś C., 1990. *RND Prace Fizyczne VI*. WSP, Kraków.
- Śmiga W., 2004. *Wpływ domieszki litu na strukturę i własności elektrofizyczne polikrystalicznego niobianu sodu*. Sosnowiec.
- Smoleński G.A., Krajnik N.N., 1971. *Ferroelektryki i antyferroelektryki*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.
- Wadhawan V.K., 2000. *Introduction to ferroic materials*. Gordon and Breach Science Publishers.
- Wróbel Z., 1976. *Pomiary, Automatyka, Kontrola*, tom 9.
- Zjawiska termoelektryczne*, 2016. <http://fizyka.ur.krakow.pl/cwiczy37.pdf> [dostęp 15.01.2018]

The investigation of thermoelectric properties of $Na_{1-x}Li_xNbO_3$ solid solution ($x = 0 - 0,06$)

The article presents theoretical facts of thermoelectric phenomena (i.e. Joule effect, Seebeck effect, Thomson effect and Peltier effect). Lead-free $Na_{1-x}Li_xNbO_3$ ceramics ($x = 0 - 0,06$) were synthesized by a conventional mixed-oxide technique. The microstructure study showed a dense structure, in good agreement with that of 94–96% relative density determined by

Archimedes method. The results of thermoelectric studies using the Seebeck effect for the $Na_{1-x}Li_xNbO_3$ solid solution ($x = 0 - 0,06$) were also presented in this paper. The experimental measurements of Seebeck effect showed that pure $NaNbO_3$ exhibits n-type of conductivity, whereas $Na_{1-x}Li_xNbO_3$ solid solutions exhibit p-type of conductivity.

Key words: Seebeck effect, thermoelectric properties, ferroelectric materials, NLN

Kamila Kluczevska, Włodzimierz Śmiga, Piotr Czaja, Krzysztof Konieczny
Instytut Techniki
Uniwersytet Pedagogiczny w Krakowie
ul. Podchorążych 2
30-084 Kraków, Polska

Czesław Kuś
Instytut Fizyki
Uniwersytet Pedagogiczny w Krakowie
ul. Podchorążych 2
30-084 Kraków, Polska